

DOCKET NO.: 271496US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshikazu OGURA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13700

INTERNATIONAL FILING DATE: October 27, 2003

FOR: METHOD OF REMOVING CAFFEINE FROM CAFFEINE-CONTAINING CATECHIN
COMPOUND COMPOSITION**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

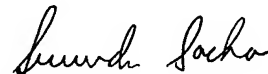
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-313080	28 October 2002
Japan	2002-313081	28 October 2002
Japan	2002-339735	22 November 2002
Japan	2002-348796	29 November 2002
Japan	2002-348791	29 November 2002
Japan	2003-086895	27 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13700. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PATENT COOPERATION TREATY

Not PCT/PTO

27 APR 2005

10/532727

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA
PATENT OFFICE
KYODO BLDG., 3-6,
NIHONBASHININGYOCHO 1-CHOME
CHUO-KU, Tokyo 103-0013
Japan



Date of mailing (day/month/year) 17 January 2004 (17.01.2004)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference KS0733	
International application No. PCT/JP2003/013700	International filing date (day/month/year) 27 October 2003 (27.10.2003)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 28 October 2002 (28.10.2002)
Applicant KAO CORPORATION et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
28 Octo 2002 (28.10.2002)	2002-313080	JP	12 Dece 2003 (12.12.2003)
28 Octo 2002 (28.10.2002)	2002-313081	JP	12 Dece 2003 (12.12.2003)
22 Nove 2002 (22.11.2002)	2002-339735	JP	12 Dece 2003 (12.12.2003)
29 Nove 2002 (29.11.2002)	2002-348796	JP	12 Dece 2003 (12.12.2003)
29 Nove 2002 (29.11.2002)	2002-348791	JP	12 Dece 2003 (12.12.2003)
27 Marc 2003 (27.03.2003)	2003-086895	JP	12 Dece 2003 (12.12.2003)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

taieb AKREMI (Fax 338 9090)

Telephone No. (41-22) 338 9415

Rec'd PCT/PTO

27 APR 2005

10

32727

PCT/JP 03/13700

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.10.03

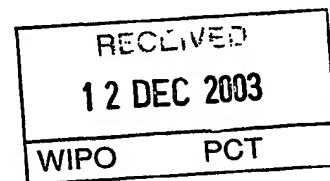
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-313080
[ST. 10/C]: [JP2002-313080]

出 願 人
Applicant(s): 花王株式会社

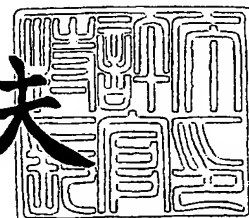


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3097964

【書類名】 特許願

【整理番号】 P04841410

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A23F 3/14
A23L 1/30
A23L 2/52

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 高橋 宏和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 板屋 枝里

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 小西 敦

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000084

【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

【代表者】 有賀 三幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 164232

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カテキン製剤の精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非重合体カテキン類を 25～40 重量%含有する固体のカテキン製剤を、有機溶媒と水の重量比率が 10/0～8/2 の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を 9/1～5/5 に調整した後、不溶の固形分を除去し、次いで溶媒を留去することを特徴とするカテキン製剤の精製方法。

【請求項 2】 緑茶葉から抽出して得られた非重合体カテキン類を 25～40 重量%含有する固体のカテキン製剤を、有機溶媒と水の重量比率が 10/0～8/2 の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を 9/1～5/5 の範囲に調整した後、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から溶媒を留去することを特徴とするカテキン製剤の精製方法。

【請求項 3】 精製後のカテキン製剤における (A) 非重合体カテキン類と (B) シュウ酸の含有重量比 [(B) / (A)] が、0.002～0.035 である請求項 1 又は 2 記載のカテキン製剤の精製方法。

【請求項 4】 有機溶媒が、親水性有機溶媒である請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のカテキン製剤の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は飲料用のカテキン製剤の精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カテキン類の効果としてはコレステロール上昇抑制作用や α アミラーゼ活性阻害作用などが知られている（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照）。カテキン類のこのような生理効果を発現させるためには、成人一日あたり 4～5 杯のお茶を飲むことが必要であることから、より簡便に大量のカテキン類を摂取するために、飲料にカテキン類を高濃度配合する技術が望まれていた。この方法の一つと

して、カテキン製剤（例えば、特許文献 3 ～ 5 参照）などを利用して、飲料のカテキン類を強化する方法がある。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、このままのカテキン製剤では、溶解したカテキン類が苦味、渋味を呈するとともに、カテキン製剤に含まれるその他の成分によって、苦味、渋味、エグ味、雑味が強すぎるものになってしまう。これを緩和すべく各種の甘味料などを配合することにより、飲用時の苦味、渋味を緩和する方法はある。これらの方法は甘味による苦味、渋味のマスキング法であることから、完全な渋味や苦味の低減には限界があるとともに、エグ味や雑味は依然として存在するものになってしまう問題があった。

【 0 0 0 4 】

一方、高度に精製されたカテキン高濃度の緑茶抽出物の精製物を使用した場合、長期保存時の沈殿物の問題は回避できるものの、高濃度の非重合体カテキン類を配合した飲料においては、緑茶抽出物の精製物からくる人工的な刺すような苦味が感じられ飲用には適していなかった。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開昭 6 0 - 1 5 6 6 1 4 号公報

【特許文献 2】

特開平 3 - 1 3 3 9 2 8 号公報

【特許文献 3】

特開昭 5 9 - 2 1 9 3 8 4 号公報

【特許文献 4】

特開平 4 - 2 0 5 8 9 号公報

【特許文献 5】

特開昭 6 1 - 1 3 0 2 8 5 号公報

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、風味が改善された、高濃度に非重合体カテキン類を含有する

飲料の製造に有用なカテキン製剤の精製方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、有機溶媒含量の高い溶媒にカテキン製剤を懸濁させた後、水を加えて溶媒の有機溶媒と水の比率を調節することによって固液抽出を施すことにより、飲料配合時に風味が優れた飲料調製に有用なカテキン製剤が得られることを見出した。

【0008】

本発明は、非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体のカテキン製剤を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5に調整した後、不溶の固形分を除去し、次いで溶媒を留去することを特徴とするカテキン製剤の精製方法を提供するものである。

また、本発明は、緑茶葉から抽出して得られた非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体のカテキン製剤を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5の範囲に調整した後、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から溶媒を留去することを特徴とするカテキン製剤の精製方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で非重合体カテキン類とは、カテキン、ガロカテキン、カテキンガラート、ガロカテキンガラートなどの非エピ体カテキン類及びエピカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラートなどのエピ体カテキン類をあわせての総称である。

【0010】

本発明に使用するカテキン製剤は、非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体のカテキン製剤であり、好ましくは緑茶葉から抽出されたもの、より好ましくは緑茶葉から水又は有機溶媒と水との混合物で抽出されたものである。

このカテキン製剤には、カテキン類の他に、カフェイン、アミノ酸、有機酸などが含まれている。カテキン製剤の呈味において、アミノ酸、シュウ酸をはじめとする有機酸などの水溶性成分が重要な因子となる。より具体的には、Camellia属、例えばC. sinensis、C. assamica、及びやぶきた種、又はそれらの雑種から得られる茶葉から製茶された茶葉から水又は水と有機溶媒の混合物によって抽出、濃縮したものが挙げられる。当該製茶された茶葉には、煎茶、番茶、玉露、てん茶、釜炒り茶などの緑茶類がある。

また市販の三井農林(株)「ポリフェノン」、伊藤園(株)「テアフラン」、太陽化学(株)「サンフェノン」などのカテキン製剤を固体のカテキン製剤として用いることもできる。

ここでいうカテキン製剤の形態としては、固体、スラリー状などの固体、半固体のものが挙げられる。固液抽出の操作上、固体形態のものが好ましい。

【0011】

本発明のカテキン製剤の精製方法においては、まず当該固体のカテキン製剤を有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し懸濁させる。

このとき使用できる有機溶媒としてはエタノール、メタノール、アセトン、酢酸エチル等が挙げられる。好ましくはエタノール、メタノール、アセトン等の親水性有機溶媒、特に食品への使用を前提としていることから有機溶媒の残留を考慮しエタノールが好ましい。

使用する溶媒の有機溶媒と水の重量比率は、10/0～8/2が、固体のカテキン製剤の分散性の観点から、好ましい。

カテキン製剤と溶媒との重量比率としては、5:95～40:60、特に10:90～30:70が、非重合体カテキン類の抽出効率の点から好ましい。

【0012】

次に懸濁液に水を添加する。これによりカテキン製剤に含まれる非重合カテキン類などの水溶性成分を固体側から水側へ固液抽出させる。懸濁液に添加する水の量は、有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5、好ましくは8/2～6/4に調整する量である。有機溶媒/水比が9/1を超えると固液抽出時のカテキン製剤から水側への抽出効率が低下し好ましくない。また有機溶媒/水比が5/5

未満の場合、味の改善効果が不十分となり好ましくない。ここで、最初に用いた溶媒の有機溶媒と水の重量比率が9/1～8/2の場合であっても、更に水を添加することが必要である。この水の添加により、非重合カテキン類などの水溶性成分が固液抽出され、風味の良好なカテキン製剤が得られる。

【0013】

水の添加方法は、必要量を10～30分程度の時間でゆっくり滴下するのが好ましく、また固液抽出効率を上げるために攪拌状態で滴下するのが好ましい。水の滴下終了後は10分から40分程度の熟成時間を設けると更に好ましい。

前記混合溶媒の添加、水の添加及び固液抽出時の温度は、有機溶媒を使用する為に0～60℃が良く、好ましくは10～60℃、更に好ましくは10～40℃が精製工程の管理上簡便であり好ましい。

【0014】

次いで、懸濁液中の固形分を分離し、残した液相から有機溶媒を留去すれば、目的とするカテキン製剤が得られる。固液分離方法は通常の方法、例えば遠心分離や濾過などを使用することができる。また分離して得られた液相からの有機溶媒の留去方法は通常の方法が使用できるがカテキン製剤の精製物への熱負荷を極力避けるために減圧蒸留が好ましい。

本発明におけるカテキン製剤の精製物中の非重合体カテキン類の濃度は、26～55重量%、更に30～55重量%、特に30～55重量%、殊更35～55重量%が好ましい。

【0015】

カテキン製剤の精製物中の非重合体カテキン類の濃度が、25重量%未満の場合、緑茶抽出物の精製物中に含まれる他の呈味成分の影響が前面に出てしまい、これを配合した高濃度の非重合体カテキン類飲料は嫌味のある渋味を感じると共に、清涼感のない飲料になってしまい好ましくない。カテキン製剤の精製物中の非重合体カテキン類の濃度が、55重量%を超える場合、カテキン製剤の精製物の非重合体カテキン類以外の旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用のカテキン製剤の精製物としては好ましくない。

【0016】

本発明のカテキン製剤の精製後の非重合体カテキン類はエピガロカテキンガレート、ガロカテキンガレート、エピガロカテキン及びガロカテキンからなるガロ体と、エピカテキンガレート、カテキンガレート、エピカテキン及びカテキンからなる非ガロ体の比率が、天然の緑茶葉の組成を維持している方が好ましい。したがって上記4種のカロ体総量は常に上記4種の非ガロ体総量を上回っているのが精製物においても天然の緑茶葉の組成を維持しているという点において好ましい。

【0017】

また、本発明の緑茶抽出物の精製物中のカテキンガレート、エピカテキンガレート、ガロカテキンガレート及びエピガロカテキンガレートからなるガレート体の全非重合体カテキン類中での割合が45重量%以上が、非重合体カテキン類の生理効果の有効性上好ましい。

【0018】

本発明の精製方法によって得られるカテキン製剤は、非重合体カテキン類(A)とシュウ酸(B)の含有重量比 $[(B)/(A)]$ が0.002~0.035、さらに0.002~0.03、特に0.0025~0.03、殊更0.0025~0.02が好ましい。

カテキン製剤の精製物中のシュウ酸比率が低すぎると、旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用のカテキン製剤の精製物としては好ましくない。またカテキン製剤の精製物中のシュウ酸比率が高すぎると、カテキン製剤の濃縮物で感じられたような、嫌味のある渋味を感じると共に、清涼感のない飲料になってしまい好ましくない。

【0019】

本発明のカテキン製剤の精製後のシュウ酸の濃度は、0.05~1.5重量%、更に0.05~1.0重量%、特に0.05~0.5重量%、殊更0.08~0.3重量%が好ましい。

カテキン製剤の精製後のシュウ酸の濃度が、1.5重量%を超える場合、カテキン製剤の精製物中に含まれるシュウ酸成分の味の影響が大きく、これを配合した高濃度の非重合体カテキン類飲料は刺激のある渋味を感じると共に、清涼感の

ない飲料になってしまい好ましくない。カテキン製剤の精製後の非重合体カテキン類の濃度が、0.05重量%未満の場合、カテキン製剤の精製物の非重合カテキン類以外の旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用のカテキン製剤の精製物としては好ましくない。

【0020】

【実施例】

カテキン類の測定

カテキン製剤の精製物を蒸留水で希釈、フィルター（ $0.8\mu\text{m}$ ）でろ過し、島津製作所製、高速液体クロマトグラフ（型式SCL-10AVP）を用い、オクタデシル基導入液体クロマトグラフ用パックドカラム L-カラムTM ODS（ $4.6\text{mm}\phi\times 250\text{mm}$ ：財団法人 化学物質評価研究機構製）を装着し、カラム温度 35°C でグラジエント法により行った。移動相A液は酢酸を 0.1mol/L 含有の蒸留水溶液、B液は酢酸を 0.1mol/L 含有のアセトニトリル溶液とし試料注入量は $20\mu\text{L}$ 、UV検出器波長は 280nm の条件で行った。

【0021】

シュウ酸の測定

日本ダイオネックス社製（形式DXAQ1110）にカラム：IonPacAS4A-SC、 $4\times 250\text{mm}$ を装着し、サプレッサーASRS-ULTRA（ダイオネックス社製）に接続し、リサイクルモードで行った。移動相は $1.8\text{mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液、 1.7mmol/L NaHCO_3 水溶液を、 1.0ml/min で流し、試料注入量は $25\mu\text{L}$ とした。検出器は電気伝導度計を使用した。

【0022】

実施例1～4、比較例1～2

表1に示すように有機溶媒／水比を変化させることによって、固液抽出によりカテキン製剤の精製を行った。すなわち、有機溶媒としてエタノール又はアセトンを用い、これと水との混合溶媒にカテキン製剤を添加し、次いで表1に示すような有機溶媒／水比となるように水を加えた後、攪拌後濾過して固形分を除去した。さらに減圧下有機溶媒を留去した。

【0023】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
懸濁させるポリフエノンHG ²⁾ 量	g	10	10	10	10	10	10
懸濁時のエタノール量	g	100		80	95	60	100
懸濁時のアセトン量	g		100				
懸濁時の水量	g			20	5	40	
懸濁時の合計量	g	110	110	110	110	110	110
固液抽出の為の添加水量	g	42.9	42.9	60	5.6	20	150
固液抽出時の有機溶媒/水比	—	70/30	70/30	50/50	90/10	50/50	40/60
精製後のシユウ酸/非重合体カテキン類比	—	0.011	0.005	0.031	0.007	0.037	0.060
精製後の固形分中の非重合体カテキン類濃度	重量%	37	37	34	42	34	—
精製後の固形分中の非重合体カテキン類に占めるガレート体比率	重量%	55.36	54.71	55.64	53.77	51.17	—
非重合体カテキン類0.1重量%溶解系風味評価 ¹⁾		問題なし	問題なし	わずかにエグ味を感じる	問題なし	エグ味が感じられる	エグ味が強い

【0024】

1) 精製後のカテキン製剤をイオン交換水に非重合体カテキン類濃度で 0.1 重量%になるように添加し、3 人の味覚パネラーによって評価を実施。

2) 緑茶抽出物の濃縮物

ポリフェノン H G (東京フードテクノ製)

非重合体カテキン類含有量 33.70 重量%、シュウ酸含有量 2.03 重量%

シュウ酸/非重合体カテキン類 = 0.060

【0025】

精製の結果、シュウ酸/非重合体カテキン類比を 0.01 程度にすることでカテキン製剤中に存在する呈味成分の影響を感じることがなくなり風味上、良好な結果が得られることが判った。また固液抽出時の有機溶媒/水比 5/5 では、懸濁時の有機溶媒/水比により精製物の呈味に違いが現れることも判った。

【0026】

【発明の効果】

風味が良好なカテキン高濃度含有飲料の製造に有用なカテキン製剤が得られる

。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 風味の良好な高濃度カテキン含有飲料の製造に有用なカテキン製剤を得る。

【解決手段】 非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体のカテキン製剤を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5に調整した後、不溶の固形分を除去し、次いで溶媒を留去することを特徴とするカテキン製剤の精製方法。

【選択図】 なし

認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 3 0 8 0
受付番号	5 0 2 0 1 6 2 4 9 7 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 3 0 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社